

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-40471

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)2月10日

G 03 G 9/107  
9/113

7144-2H G 03 G 9/10 3 2 1  
3 5 1

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 10 頁)

⑮ 発明の名称 電子写真現像用磁性キャリア粒子

⑯ 特 願 平2-148357

⑰ 出 願 平2(1990)6月6日

⑱ 発 明 者 津 山 浩 一 大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会社内

⑲ 発 明 者 原 田 浩 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

⑳ 出 願 人 三田工業株式会社 大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号

\r ㉑ 出 願 人 ティーディーケイ株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号

㉒ 代 理 人 弁理士 石井 陽一 外1名

明 細 書

3. 発明の詳細な説明

1. 発明の名称

電子写真現像用磁性キャリア粒子

2. 特許請求の範囲

(1) 45～55emu/gの飽和磁化を有し、粒径が74～149μmの範囲にある粒子が90重量%以上であるフェライトキャリア芯材に、エチルメタクリレートとスチレンとの共重合体を主成分とし、前記共重合体中のスチレンの含有量が15～25重量%であり、さらにそれぞれ2重量%以下のドデシルメタクリレートと2-ヒドロキシエチルアクリレートとを含有する樹脂で被覆層を形成し、抵抗値が8.5～220×10<sup>3</sup>Ωであることを特徴とする電子写真現像用磁性キャリア粒子。

<産業上の利用分野>

本発明は、電子写真現像用磁性キャリア粒子に関する。

さらに詳しくは、特に磁気ブラシ現像に用いられ、樹脂コートを施した磁性キャリア粒子に関する。

<従来の技術>

従来、電子写真現像用の磁気ブラシ現像に用いる磁性キャリア粒子の1つとしては、鉄粉やいわゆるフェライト粒子に樹脂コーティングを施したものが用いられている。

ところで、このような磁性キャリア粒子は、トナーを摩擦帯電することにより、トナーを静電的に付着させ、現像時にトナーを感光体上に移動させるものである。

このため、キャリア粒子の摩擦帯電量が大きく、帯電性が均一で、トナーを有効かつ均一に

とりあげ、析出させることが要求される。

また、キャリア粒子は、現像機中での搬送性が良好でなければならず、粉体として良好な流動性を示すことが要求される。

さらに、キャリア粒子は、現像部分で一方の電極として機能し、電界を均一にする役目をはたすものであり、樹脂コートされる磁性粒子の組成をかえることにより、また、樹脂の組成をかえることにより、 $10^3 \sim 10^{13} \Omega$ の範囲において、複写機に応じた所望の抵抗をもつことが要求される。

しかも、この電気抵抗は、高湿下で低下しないことが望まれる。

また、キャリア粒子は、現像機中で、上記諸特性を安定して維持、発揮するための、耐久性をもつことが要求される。

#### <発明が解決しようとする課題>

しかしながら、従来の樹脂コートキャリアは、帯電量分布がブロードであるという欠点がある。

3

#### <課題を解決するための手段>

このような目的は、下記(1)の本発明によって達成される。

(1)  $4.5 \sim 5.5 \text{ emu/g}$  の飽和磁化を有し、粒径が  $74 \sim 149 \mu\text{m}$  の範囲にある粒子が90重量%以上であるフェライトキャリア芯材に、エチルメタクリレートとスチレンとの共重合体を主成分とし、前記共重合体中のスチレンの含有量が15～25重量%であり、さらにそれぞれ2重量%以下のドデシルメタクリレートと2-ヒドロキシエチルアクリレートとを含有する樹脂で被覆層を形成し、抵抗値が  $8.5 \sim 220 \times 10^3 \Omega$  であることを特徴とする電子写真現像用磁性キャリア粒子。

#### <作用>

本発明では、芯材フェライトの飽和磁化と粒度分布とを規制するとともに、樹脂被覆の主成分をなす共重合体の組成として、(メタ)アクリル酸の低級アルキルエステルとスチレンとの

ある。また、被覆強度も十分でない。

また、トナー補給時の帯電の立ち上がり特性の点でも未だ不十分であり、帯電量の経時変化も生じやすく、トナーズベント(キャリアへのトナー融着)が生じやすい。

これから、画像再現性や解像度等の画質の点で不十分である。

また、例えば数万枚以上のくり返し複写により、画像濃度、カブリ、再現性、解像度等が経時劣化したり、キャリア付着やトナー飛散等を生じてしまうという欠点もある。

本発明の主たる目的は、帯電特性が良好で、被覆強度が高く、得られる画質が良好で、耐久性や安定性が高い電子写真現像用磁性キャリア粒子を提供することにある。

4

共重合体を選択して、そのスチレン共重合比を規制し、さらに、この共重合体に所定の第3および第4成分を加え、さらに抵抗値を規制する。

#### <発明の具体的構成>

以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

本発明の電子写真現像用磁性キャリア粒子は、磁性粒子の表面に樹脂被覆を有する。

本発明において、樹脂被覆の主成分は、アクリル-スチレン共重合体である。

この場合、アクリルモノマーは、エチルメタクリレートである。

他のアクリルモノマーでは、帯電の立ち上がり特性や、帯電量の経時変化等が悪化する。

エチルメタクリレートは、非置換のスチレンモノマーと共重合体を構成する。

共重合体中のスチレン含有量は、15～25重量%である。

## 特開平 4-40471(3)

これ以外のスチレン含有量では、帯電の立ち上がり特性や、帯電量の経時変化等が悪化する。

共重合体中には、第3成分として、ドデシルメタクリレートが含有される。

ドデシルメタクリレートの含有量は、2重量%以下、特に0.1~2重量%であることが好ましい。

ドデシルメタクリレートの含有により、カーボンブラック等の抵抗制御剤との相溶性が向上し、抵抗のばらつきが減少し、環境依存性が向上する。

また、共重合体中には、第4成分として、2-ヒドロキシエチルアクリレートが含有される。

2-ヒドロキシエチルアクリレートの含有量は2重量%以下、特に0.1~2重量%であることが好ましい。

2-ヒドロキシエチルアクリレートの含有により、フェライト芯材との密着性が向上し、

膜強度が向上し、ランニング耐久性が向上する。

このような共重合体は、上記のエチルメタクリレート、スチレン、ドデシルメタクリレートおよび2-ヒドロキシエチルアクリレートから、常法に従い例えば溶液重合法等によって形成すればよい。

なお、共重合体中には、前記のモノマー以外に、他のエチレン性モノマーが含有されていてもよい。

使用されるエチレン性モノマーとしては、他のアクリル系モノマーやシアン系モノマー等があり、その使用量は、共重合体中、2重量%以下とすることが好ましい。2重量%をこえると、耐湿性や耐久性が低下してくる。

このような共重合体のガラス転移点 $T_g$ は、130℃以下、特に40~130℃であることが好ましい。

さらに、被覆中には、抵抗制御剤として、0.5~5重量%程度のカーボンブラック、帯

電制御剤として0.5~3重量%程度の金属錯体等を含有させてもよい。

これに対し、本発明において用いる磁性粒子芯材の材質は、スピネル構造をもつフェライトの粉体である。

スピネル構造をもつフェライトとしては、いわゆる2-3スピネルや1-3スピネル等のソフトフェライト、マグネタイト( $Fe_3O_4$ )、等のフェライトのいずれであってもよい。

ソフトフェライトとしては、Ni、Mn、Mg、Zn、Cu、Co等のうちの1種以上を有するものいずれであってもよい。

そして、これらの磁性粒子は、公知の方法に従い作製される。

このようなフェライトキャリア芯材の粒度分布としては、74~149 $\mu m$ の範囲の粒径の粒子が90重量%以上なければならない。

特に74 $\mu m$ 未満の粒子が多くなると、キャリア付着が発生するからである。

また、その飽和磁化は45~55emu/gであ

る。

磁化が低いと、キャリア付着が発生し、また磁化が高いと、細線の再現性が悪化する。

なお、磁性粒子表面には、樹脂被覆前に各種カップリング剤の下地処理を行なってもよい。

この場合、カップリング剤は、樹脂溶液中に添加してもよい。

樹脂被覆を磁性粒子の表面に形成するには、流動層ないし転動層を形成した容器中で、加熱下、樹脂溶液をノズルスプレーを用いて被覆し、必要に応じ、乾燥すればよい。

コーティング温度は40~80℃、乾燥温度は40~80℃程度とする。

本発明では、このような磁性粒子に、ノズルスプレー等により被覆を形成し、必要に応じ乾燥したのち、熱処理を施す。

熱処理温度は、合成樹脂のガラス転移点 $T_g$ 以上、好ましくは100~300℃程度とし、熱処理時間は5~90分程度とする。

このようにして得られる合成樹脂の被覆は、

0.1 ~ 5  $\mu$ m より好ましくは 0.5 ~ 3  $\mu$ m の厚さの連続被膜である。

また、本発明の磁性キャリア粒子は 5 ~ 45  $\mu$ C/g の帯電量をもつ。

また、50 g あたりの流動度は、25 ~ 35 sec の値を示す。

この場合、流動度は、50 g のキャリアを採取し、粉末流動計にて求めたキャリア 50 g の落下速度である。

そして、電気抵抗は印加電圧 1000 V の範囲において、 $8.5 \times 10^7 \sim 2.2 \times 10^8 \Omega$  程度の値を示さなければならない。

これより小さな抵抗では、細線の再現性が悪くなり、またこれより大きな抵抗では、ベタ部の再現性が悪くなり、キャリア付着を生じる。

電気抵抗値は、以下のようにして測定する。

すなわち、磁気ブラシ現像方式を備し、第2図および第3図に示されるように、磁石2、2

#### 特開平 4-40471(4)

を配置し、磁極間間隙 5 mm にて、N 極および S 極を対抗させる。この場合、磁極の表面磁束密度は 1500 Gauss、対向磁極面積は  $10 \times 30$  mm とする。

この磁極間に電極間間隙 2 mm にて、平行平板電極 1、1 を配置し、電極間に試料 200 mg を入れ、磁力により保持する。

そして、絶縁抵抗計（東亜電液工業株式会社製 TOA SUPER MEGOHMMETER MODEL SM-5E）により抵抗を測定すればよい。

なお、電極 1、1 および磁石 2、2 は、絶縁ゴム製の脚部 4 を有する絶縁体の基体 3、3 上に載置されている。

なお、キャリア粒子の飽和磁化は、前記の通り 45 ~ 55 emu/g である。

本発明の磁性キャリア粒子は、トナーと組合わせて、電子写真用の現像用とされる。

用いるトナーの種類や、トナー添加量等については制限がない。

なお、静電複写画像を得るにあたり、用いる

11

磁気ブラシ現像方式や感光体の種類等については制限はない。

#### <実施例>

以下に本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

##### 実施例 1

磁性粒子として、下記表 1 に示す粒度分布と飽和磁化とをもつ Mg-Cu-Zn 系フェライト粒子を用いた。

このフェライト粒子を、流動層を形成した容器に入れ、50℃に予備加熱した。

この後、下記表 1 に示される組成の各種共重合体を、転流動層コーティング装置を用いて、50℃でスプレーコートし、1時間熱処理して、キャリア 1、2、3 を得た。

なお、表 1 には、共重合体主組成（重量部）と、共重合体中のエチレン性モノマー添加量（重量%）および抵抗値（ $\Omega$ ）が示される。

なお、抵抗値の調整は、共重合体溶液中に

12

カーボンブラックを添加することによって行なった。

フェライト粒子表面には 0.6 ~ 1.2  $\mu$ m の均一な連続被膜が形成されていた。

13

14

表 1

キャリヤ No.	飽和磁化 (emu/g)	粒 度 74-149 $\mu$ m (重量%)	共重合体主組成 (重量部)	フタル酸カリウム (重量%)	2-ヒドロキ エチルカリウム (重量%)	抵抗値 ( $\Omega$ )
1	50	95	5 エチルメタクリレート スチレン (80) (20)	2	2	$7.6 \times 10^8$
2	50	95	5 エチルメタクリレート スチレン (80) (20)	0.5	0.5	$2.5 \times 10^8$
3 (比較)	50	95	5 エチルメタクリレート スチレン (80) (20)	2	0	$1.1 \times 10^8$
4 (比較)	50	95	5 エチルメタクリレート スチレン (80) (20)	0	2	$5.8 \times 10^8$
5 (比較)	50	95	5 エチルメタクリレート スチレン (80) (20)	0	0	$9.5 \times 10^8$
6	45	95	5 エチルメタクリレート スチレン (80) (20)	2	2	$5.8 \times 10^8$
7 (比較)	60	95	5 エチルメタクリレート スチレン (80) (20)	2	2	$9.5 \times 10^8$
8 (比較)	40	95	5 エチルメタクリレート スチレン (80) (20)	2	2	$4.1 \times 10^8$
9 (比較)	50	80	20 エチルメタクリレート スチレン (80) (20)	2	2	$7.6 \times 10^8$
10 (比較)	50	95	5 エチルメタクリレート スチレン (100)	2	2	$5.8 \times 10^8$
11 (比較)	50	95	5 エチルメタクリレート スチレン (50) (50)	2	2	$1.1 \times 10^8$
12 (比較)	50	95	5 エチルメタクリレート スチレン (80) (20)	2	2	$7.0 \times 10^8$
13 (比較)	50	95	5 エチルメタクリレート スチレン (80) (20)	2	2	$4.0 \times 10^8$

次に、下記の組成を用意した。

スチレン-アクリル樹脂

100重量部

低分子量ポリプロピレン

4重量部

荷電制御剤（含金属アゾ染料）

1.5重量部

カーボンブラック

10重量部

上記の組成をヘンシェルミキサーで混合し、混練機にて溶融混練後、冷却し、粉碎した。その後、分級機にて5〜20 $\mu$ mの粒度に調整した。

このトナー粒子にシリカを0.3重量%添加し、Vブレンダーにより混合し、トナーを作製した。

各キャリア965重量部に対し、上記トナー35重量部を秤量し、これを75rpmにて2時間攪拌して現像剤を調製した。

これら各現像剤を用いて、三田工業株式会社製の複写機DC-3255の改造機にて、静電

潜像を現像した。

トナーセンサにより、トナー濃度3.0重量%となったとき、0.5重量%のトナーが補給されるようにして、20℃、60%RHで連続15万回のテストチャートのコピーを行なった。

第1回目と複写後の画像濃度、カブリを表2に示す。

また、第1回目の複写後の再現性、解像度、非画像部へのキャリア付着の有無およびトナー飛散の有無を表2に示す。

さらに、帯電量を表2に併記する。

帯電量は、複写後において、サンプリングした現像剤の帯電量を、東芝ケミカル社製ブローオフ帯電量測定器によって測定した。この場合、測定値は、測定器中にて10秒攪拌後の値である。

なお、第1図には、キャリアNo. 1、10、11の帯電の立ち上り特性が示される。

さらに、10℃、20%RHおよび30℃、

80%RHにて、連続2万回のコピーを行なった。

2万回複写後の帯電量、画像濃度、カブリ、再現性、解像度、キャリア付着、トナー飛散を表3に示す。

表 2

キャリア No.	初 期 品 質				複 写 後 品 質				解像度 付着	解像度 付着	解像度 付着	解像度 付着					
	帯電量	画像 濃度	カブリ	再 現 性 細線部 中間部 ベタ部	再 現 性 細線部 中間部 ベタ部	濃度	画像 濃度	カブリ									
1	22.5	1.36	0.002	○	○	○	5.6	○	150000	21.8	1.37	0.002	○	○	○	○	○
2	23.0	1.36	0.002	○	○	○	5.6	○	150000	22.1	1.37	0.002	○	○	○	○	○
3	22.0	1.35	0.002	○	○	○	5.6	○	100000	20.5	1.38	0.003	△	○	○	○	△
4	22.8	1.35	0.003	○	○	○	5.6	○	100000	20.2	1.37	0.004	△	○	○	○	○
5	22.3	1.36	0.003	○	○	○	5.6	○	100000	20.6	1.39	0.010	△	△	○	△	△
6	21.8	1.36	0.003	○	○	○	5.6	○	150000	21.0	1.37	0.003	○	○	○	○	○
7	21.9	1.33	0.003	△	○	○	5.0	○	150000	20.8	1.36	0.004	×	○	○	○	○
8	21.5	1.35	0.003	○	○	○	5.6	○	150000	21.0	1.37	0.004	○	○	○	×	○
9	22.3	1.36	0.002	○	○	○	5.6	○	150000	21.4	1.37	0.003	○	○	○	×	○
10	21.0	1.37	0.003	△	○	○	5.6	○	100000	19.0	1.39	0.005	△	△	○	○	△
11	23.0	1.35	0.003	△	○	○	5.6	○	100000	19.5	1.39	0.005	△	△	○	○	△
12	21.8	1.37	0.003	△	○	○	5.0	○	150000	21.1	1.38	0.003	△	○	○	○	○
13	23.3	1.34	0.003	○	○	△	5.6	○	150000	22.0	1.36	0.004	○	○	△	△	○

表 3

No.	キャリア	低温低湿環境 (10℃, 20%RH)					高温高湿環境 (30℃, 80%RH)												
		帯電量	画像濃度	カブリ	再現性	細線部 中間部部 ベタ部	解像度	キャリア付着	帯電量	画像濃度	カブリ	再現性	細線部 中間部部 ベタ部	解像度	キャリア付着	帯電量	キャリア付着	解像度	キャリア付着
1		23.0	1.36	0.003	○	○	○	○	5.5	○	○	○	○	5.6	○	○	○	○	○
2		23.2	1.36	0.003	○	○	○	○	5.6	○	○	○	○	5.6	○	○	○	○	○
3		24.0	1.34	0.005	△	○	△	○	4.5	○	△	○	○	4.5	○	△	○	△	○
4		26.0	1.33	0.005	△	○	○	○	4.5	△	○	○	○	4.5	△	○	○	△	○
5		26.7	1.30	0.006	△	△	△	△	4.0	△	△	△	△	4.0	△	△	△	△	△
6		23.1	1.35	0.003	○	○	○	○	5.6	○	○	○	○	5.6	○	○	○	○	○
7		22.4	1.36	0.003	△	○	○	○	4.5	○	○	×	△	4.0	○	○	○	○	○
8		22.6	1.35	0.002	○	○	○	○	5.6	△	○	○	○	5.6	△	○	○	△	○
9		23.5	1.34	0.003	○	○	○	○	5.0	△	○	○	○	5.0	△	○	○	△	○
10		23.3	1.36	0.006	△	○	○	○	4.5	○	△	○	○	4.5	○	△	○	△	○
11		25.6	1.33	0.006	△	○	△	△	4.5	○	△	△	△	4.0	○	△	○	△	○
12		21.8	1.37	0.002	△	○	○	○	4.5	○	○	△	△	4.0	○	○	○	○	○
13		24.5	1.31	0.007	△	○	△	△	4.5	△	○	△	△	4.5	△	○	△	△	○



以上の結果から、本発明の効果があきらかである。

#### <効果>

本発明のキャリア粒子は、帯電量、電気抵抗、流動度等の点で良好な特性を示す。

しかも、帯電量分布がシャープとなり、帯電の立ち上り特性が良好で帯電量の経時変化が少ない。

しかも膜強度が向上する。

この結果、カブリやキャリア付着はきわめて少なく、画像濃度、再現性、解像度にすぐれた画像を得ることができる。

きわめて耐久性が高く、省悪な条件下でのくりかえし多数回の複写によっても、帯電量や帯電特性や画像濃度やカブリや解像度や再現性やキャリア付着の経時変化がきわめて少ない。

また、被覆の摩耗や剝離が少なく、トナー飛散が少なく、トナー飛散も減少し、キャリアの耐久性がきわめて高いものとなる。

#### 4. 図面の簡単な説明

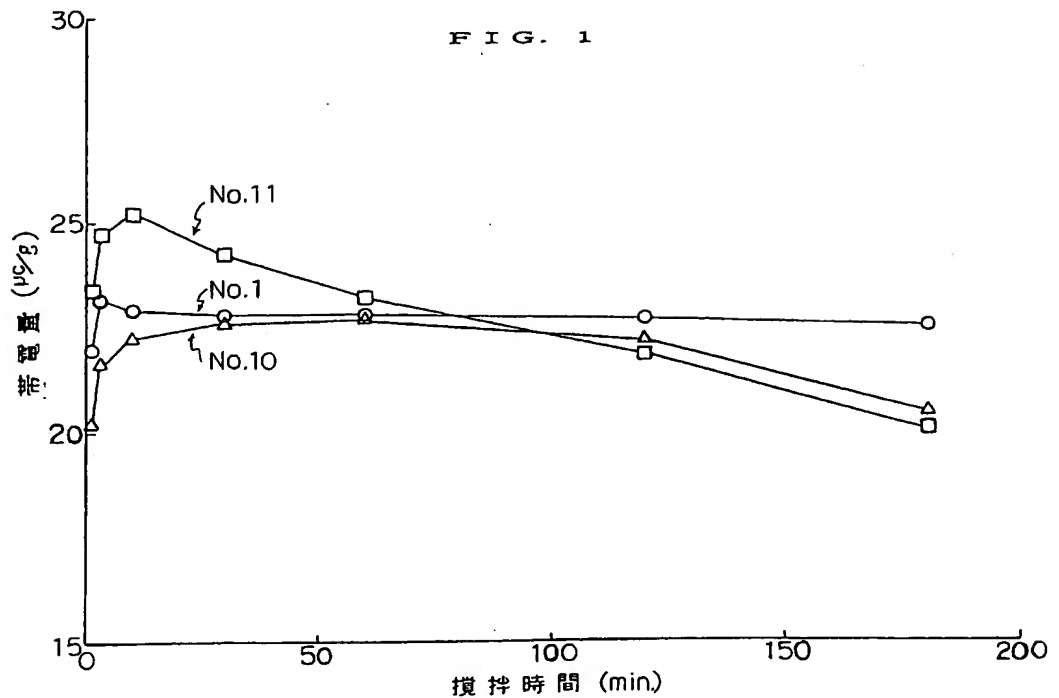
第1図は、現像剤の帯電量と攪拌時間との関係を示すグラフである。

第2図は、抵抗測定装置を示す正面図であり、第3図は、第2図の平面図である。

特許出願人 三田工業株式会社  
同 ティーディーケイ株式会社  
代理人 井理士 石井 陽一  
同 井理士 増田 達哉

2 1

2 2



(10)

特開平 4-40471(10)

FIG. 2

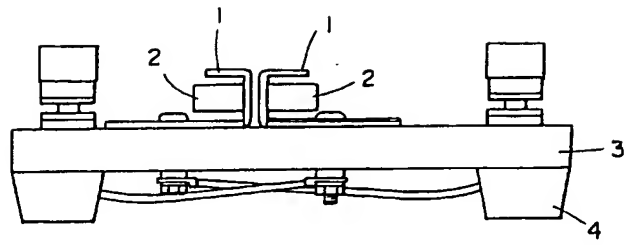
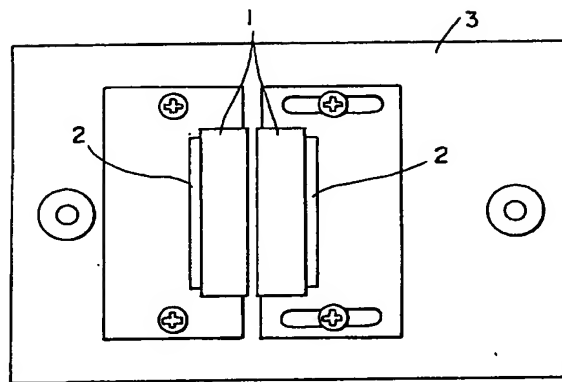


FIG. 3



**(43)Date of publication of application : 10.02.1992**

G03G 9/107  
G03G 9/113

(71)Applicant : MITA IND CO LTD  
TDK CORP

(72)Inventor : TSUYAMA KOICHI  
HARADA HIROSHI

**CONSTITUTION:** As for the magnetic carrier particles, a surface of the magnetic particle is covered with the resin, and the main component of the cover with the resin is an acryl-styrene copolymer in which ethyl-methacrylate constitutes a copolymer with a non-substituted styrene monomer. The styrene contents in the copolymer are 15-25 wt.% and in the copolymer a dedecyl-methacrylate is incorporated whose dedecyl-methacrylate contents are preferably 0.1-2 wt.%. Also in the copolymer, 2-hydroxyethyl acrylate is incorporated and the contents are preferably  $\leq 2$ wt.% and the resistivity is  $8.5-220 \times 10^7 \Omega$ . Thus, the durability is enhanced.

[Date of extinction of right]

[illegible]